

**LID MATERIAL FOR CONTAINER FOR FILLING AND PACKAGING STERILIZED RICE AND STERILIZED PACKAGED RICE USING THE SAME**

p33

Publication number: JP2005008160

Publication date: 2005-01-13

Inventor: FUJII HITOSHI

Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

Classification:

- International: **B65D77/20; A23L1/10; B32B9/00; B32B27/32; B32B27/34; B32B27/36; B65D65/40; B65D81/20; B65D77/10; A23L1/10; B32B9/00; B32B27/32; B32B27/34; B32B27/36; B65D65/40; B65D81/20; (IPC1-7): B65D77/20; A23L1/10; B32B9/00; B32B27/32; B32B27/34; B32B27/36; B65D65/40; B65D81/20**

- European:

Application number: JP20030171582 20030617

Priority number(s): JP20030171582 20030617

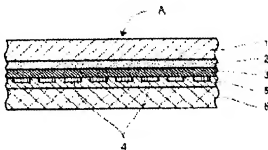
Report a data error here

**Abstract of JP2005008160**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide, for sterilized packaged rice, a lid material for a container for filling and packaging a sterilized rice which has strength or the like as a plastic-made lid material, is excellent in heat resistance, moistureproofness, heat-sealability, resistance to pin holes, resistance to piercing, transparency or the like, is further excellent in barrier properties for preventing an oxygen gas, steam or the like from permeating, has ability for filling and packaging contents, preservability or the like, and is further extremely excellent in disposability, suitability to the environment or the like without generating a hazardous material or the like when incinerating for disposal after use, and further to provide the sterile packaged rice using the same.

**SOLUTION:** A vapor deposition film of an inorganic oxide and a gas-barrier coating film are provided on one of surfaces of a base film, and a printed pattern layer and an adhesive layer for lamination are sequentially provided further on the gas-barrier coating film. Then, a heat-sealable resin layer is provided via the adhesive layer for lamination, to provide the lid material for the container for filling and packaging the sterilized rice and the sterilized packaged rice using the same.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8160

(P2005-8160A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B65D 77/20  
A23L 1/10  
B32B 9/00  
B32B 27/32  
B32B 27/34

F I

B65D 77/20  
A23L 1/10  
B32B 9/00  
B32B 27/32  
B32B 27/34

M

E

Z A B A

Z

テーマコード (参考)

3E067

3E086

4B023

4F100

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-171582 (P2003-171582)

(22) 出願日

平成15年6月17日 (2003.6.17)

(71) 出願人

000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人

100111659

弁理士 金山 聡

(72) 発明者

藤井 均

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

Fターム(参考)

3E067 AB01 BA10A BB14A BB16A BB25A  
BB30A BC07A CA04 CA06 CA24  
CA30 EB22 GC01  
3E086 AC07 AD05 AD24 BA04 BA15  
BA33 BA40 BB02 BB05 BB51  
BB85 BB87 CA01 DA08  
4B023 LE11 LP19

最終頁に続く

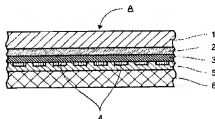
(54) 【発明の名称】 無菌米飯充填包装容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯

(57) 【要約】

【課題】無菌包装米飯において、特に、プラスチック製蓋材として、強度等を有し、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、透明性等に優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更に又、使用後に焼却廃棄処理の際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れた無菌米飯充填包装容器用蓋材を提供し、更に、それを使用した無菌包装米飯を提供することである。

【解決手段】基材フィルムの一方の面に、無機酸化物の蒸着膜、および、ガスバリア性塗布膜を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の上に、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次に設け、次いで、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする無菌米飯充填包装容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯に関するものである。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基材フィルムの一の面に、無機酸化物の蒸着膜、および、ガスバリア性塗布膜を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の上に、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次

に設け、次いで、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項2】

ラミネート用接着剤層とヒートシール性樹脂層との層間に、強度を有し、耐突き刺し性に優れた樹脂のフィルムを積層することを特徴とする上記の請求項1に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項3】

基材フィルムが、2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルム、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム、または、2軸延伸ポリオレフィン系樹脂フィルムからなることを特徴とする上記の請求項1〜2のいずれか1項に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項4】

無機酸化物の蒸着膜が、化学気相成長法または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1〜3のいずれか1項に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項5】

無機酸化物の蒸着膜が、化学気相成長法による酸化珪素の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1〜4のいずれか1項に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項6】

無機酸化物の蒸着膜が、物理気相成長法による酸化アルミニウムの蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1〜4のいずれか1項に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項7】

ガスバリア性塗布膜が、少なくとも、ポリビニルアルコール系樹脂と、一般式  $R^1 - M(O R^2)_n$  (式中、Mは、金属原子を表し、 $R^1$  は、同一または異なり、炭素数1〜8の有機基を表し、 $R^2$  は、同一または異なり、炭素数1〜5のアルキル基または炭素数1〜6のアシル基もしくはフェニル基を表し、mおよびnは、それぞれ0以上の整数を表し、m+nは、Mの原子価を表す。) で表される金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属アルコレートのキレート化合物、該キレート化合物の加水分解物および金属アシレートの群から選ばれた少なくとも1種とを含有するガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜からなることを特徴とする上記の請求項1〜6のいずれか1項に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項8】

ヒートシール性樹脂層が、ポリオレフィン系樹脂層からなることを特徴とする上記の請求項1〜7のいずれか1項に記載する無菌米飯充填包装容器用蓋材。

## 【請求項9】

基材フィルムの一の面に、無機酸化物の蒸着膜、および、ガスバリア性塗布膜を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の上に、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次に設け、次いで、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けた構成からなる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用し、そのヒートシール性樹脂層の面を、炊飯した飯飯を充填した充填包装容器の開口部のフランジ部の面に対向させて重ね合わせて該ヒートシール性樹脂層の面とフランジ部の面とをヒートシールしてシール部を形成し、米飯を充填包装することを特徴とする無菌包装米飯。

## 【請求項10】

ラミネート用接着剤層とヒートシール性樹脂層との層間に、強度を有し、耐突き刺し性に優れた樹脂のフィルムを積層することを特徴とする上記の請求項9に記載する無菌包装米飯。

## 【請求項11】

充填包装容器が、ポリプロピレン系樹脂を使用し、これを成形してなるポリプロピレン系樹脂製のトレー状充填包装容器からなることを特徴とする上記の請求項9～10のいずれの【発明の詳細な説明】包装米飯。

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、無菌米飯充填包装容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯に関し、更に詳しくは、強度等を有し、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ビンホール性、耐突き刺し性、透明性等に優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後に焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れた無菌米飯充填包装容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、常圧で無菌的に炊飯した御飯を、無菌の雰囲気の中で殺菌されたプラスチック製トレー等からなる包装用容器の中に充填し、次いで、その開口部をプラスチック製蓋材等で密閉包装してなる無菌包装米飯が、市販され、その市場が急速に伸びてきている。

而して、上記の無菌包装米飯は、通常、精米、洗米・浸漬、水切り等からなるプロセスを経て、次いで、クリーンルームあるいはクリーンブース等において、計量充填、連続炊飯、炊飯した御飯をプラスチック製トレー等からなる充填包装容器に充填し、しかる後、その炊飯した御飯を充填した充填包装容器の開口部をプラスチック製蓋材等でシールする密閉包装等からなる炊飯・包装プロセスを経過し、次いで、放冷、箱詰、検査等からなるプロセスを経て製造されている。

上記のような無菌包装米飯の製造プロセスにおいて、プラスチック製トレー等からなる充填包装容器としては、例えば、ポリプロピレン系樹脂を使用し、これを、例えば、真空ないし圧空成形等の熱成形方式で成形してなるポリプロピレン系樹脂製のトレー状の充填包装容器、あるいは、ポリプロピレン系樹脂層／酸素、水蒸気等の透過を阻止するバリア性素材としてのポリ塩化ビニレン系樹脂層あるいはエチレンービニルアルコール共重合体層／ポリプロピレン系樹脂層等からなる3層共押出フィルムを使用し、これを真空ないし圧空成形してなるトレー状の充填包装容器、その他等が使用されている。

また、炊飯した御飯をプラスチック製トレー等からなる充填包装容器等に充填後、その開口部をシールして密閉包装するプラスチック製蓋材としては、例えば、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れているポリ塩化ビニレン系樹脂の単層フィルム等を使用して積層した積層体、同じくポリ塩化ビニレン系樹脂を使用した共押出フィルム等を使用して積層した積層材、あるいは、同じくポリ塩化ビニレン系樹脂組成物によるコートフィルムを使用して積層した積層材等からなる蓋材が使用されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

その他、バリア性素材として、エチレンービニルアルコール共重合体フィルムを使用し、これを他のプラスチックフィルム等と積層した積層材等からなる蓋材等も使用されている（例えば、特許文献3参照。）。

## 【0003】

## 【特許文献1】

特公昭57-30745号公報（特許請求の範囲、実施例）

## 【特許文献2】

実開昭62-123920号公報（実用新案登録請求の範囲、実施例）

## 【特許文献3】

特開平9-239911号公報（特許請求の範囲、実施例）

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記のような無菌包装米飯において、上記のようなプラスチック製トレー等

からなる充填包装容器として、例えば、ポリプロピレン系樹脂を使用し、これを成形してなるポリプロピレン系樹脂製のトレー状の充填包装容器を使用する場合には、それを使用後、ゴミとしてそれを焼却処理等により廃棄処理すると、それがポリオレフィン系樹脂から構成されていることから、有害物質等が発生し、環境破壊等の環境適性を損なう等の問題は、比較的に少ないものであるとされている。

しかしながら、バリア性素材として、上記のようにポリ塩化ビニリデン系樹脂等を使用したトレー状の充填包装容器、あるいは、ポリ塩化ビニリデン系樹脂等を使用したプラスチック製蓋材等においては、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性において、所期の効果を有するものではあるが、充填包装容器あるいは蓋材等として使用後、これらをゴミとして廃棄処理する場合、例えば、焼却処理等により廃棄処理すると、塩素原子を含有していることから、焼却廃棄時に、例えば、ダイオキシン等の有毒ガス等が発生する原因となり、人体等への影響が懸念されるために、廃棄処理適性に欠けると共に環境破壊等の問題を引き起し、環境適性等を損なうという問題点がある。

また、上記と同様に、バリア性素材として、エチレンービニルアルコール共重合体を使用したトレー状の充填包装容器、あるいは、エチレンービニルアルコール共重合体フィルムを使用した蓋材等においては、絶乾状態においては、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れ、その所期の効果を有するものの、湿潤状態においては、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性は、著しく低下し、もはや、その使用に耐え得ないものであるという問題点がある。

そこで本発明は、無菌包装米飯において、特に、プラスチック製蓋材として、強度等を有し、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、透明性等に優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後に焼却廃棄処理する際に有害物質等が発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れた無菌米飯充填包装容器用蓋材を提供し、更に、それを使用した無菌包装米飯を提供することである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究した結果、基材フィルムの一の面に、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなるバリア性フィルムに着目し、まず、該バリア性フィルムを構成する酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜の上に、更に、ガスバリア性塗布膜、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次に設け、更にまた、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けて蓋材を製造し、而して、該蓋材を使用し、これを、例えば、ポリプロピレン系樹脂を使用し、これを成形してなるポリプロピレン系樹脂製のトレー状の充填包装容器に炊飯した御飯を充填した後、その包装用容器の開口部のフランジ部に、その蓋材を構成するヒートシール性樹脂層の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をヒートシール等により密接させて密閉包装して無菌包装米飯を製造したところ、強度等を有し、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、透明性等に優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後に焼却廃棄処理する際に有害物質等が発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れた蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

#### 【0006】

すなわち、本発明は、基材フィルムの一の面に、無機酸化物の蒸着膜、および、ガスバリア性塗布膜を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の上に、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次に設け、次いで、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする無菌米飯充填包装容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯に関するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

上記の本発明にかかる無菌米飯充填容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯について以下に図面等を用いて更に詳しく説明する。

図1および図2は、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材についてその層構成の一二例を示す概略的断面図であり、図3は、本発明にかかる無菌包装米飯に使用する充填包装容器についてその構成の一例を示す概略的斜視図であり、図4は、上記の図3に示す本発明にかかる無菌包装米飯に使用する充填包装容器に炊飯した御飯を充填し、その充填包装容器の開口部のフランジ部に、上記の図1に示す本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用し、これをヒートシールして密閉包装して製造した無菌包装米飯についてその構成の一例を示す概略的断面図である。

【0008】

まず、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材Aとしては、図1に示すように、基材フィルム1の一方の面に、無機酸化物の蒸着膜2を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜2の上に、ガスバリア性塗布膜3、更には、印刷模様層4を設け、しかる後、該印刷模様層4を含む全面に、ラミネート用接着剤層5を設け、次いで、該ラミネート用接着剤層5を介して、ヒートシール性樹脂層6を順次に設けた構成を基本構造とするものである。

而して、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材について、別の例を挙げると、図2に示すように、上記の図1に示す本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材Aにおいて、ラミネート用接着剤層5とヒートシール性樹脂層6との層間に、更に、強度を有し、耐突き刺し性に優れた樹脂のフィルム7を積層した構成からなる本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材A<sub>1</sub>を例示することができる。

なお、上記の図2中、符号1、2、3、4、5等は、前述の図1に示す符号と同じ意味を表す。

上記の例示は、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材についてその一二例を例示するものであり、本発明はこれによって限定されるものではない。

例えば、図示しないが、上記の本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材において、無機酸化物の蒸着膜としては、同種ないし異種からなる2層以上の無機酸化物の蒸着膜を重ねて構成することができるものである。

更に、本発明において、上記の本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材としては、その他のプラスチックフィルム、紙基材、その他等を任意に積層することもできるものである。

【0009】

次に、本発明において、上記の本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用した無菌包装米飯について説明すると、まず、本発明においては、図3に示すように、例えば、ポリプロピレン系樹脂等を使用し、例えば、射出成形、押出成形、あるいは、その単独フィルムないし共押出フィルム等を使用し、真空・圧空成形等の熱成形、その他等により、その開口部11の周辺にフランジ部12を有し、更に、フランジ部12から垂下する側壁13および底壁14を有する四角形の形状からなるトレイ状の充填包装用容器Bを製造する。

而して、本発明においては、図4に示すように、上記で製造したトレイ状の包装用容器Bの中に、炊飯した御飯15を計量して充填し、しかる後、上記で御飯15を充填したトレイ状の包装用容器Bの開口部11のフランジ部12の面に、上記の図1に示す本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材Aのヒートシール性樹脂層6の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、そのフランジ部12の面とヒートシール性樹脂層6の面とをヒートシールしてシール部16を形成して、本発明にかかる無菌包装米飯Cを製造することができる。勿論、本発明において、上記のような製造プロセスは、前述のように、クリーンルームあるいはクリーンブース等において実施されるものである。

上記の例示は、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用した無菌包装米飯についてその一例を例示するものであり、本発明はこれによって限定されるものではない。

例えば、本発明においては、図示しないが、上記の図2に示す本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用し、上記と同様にして上記と同様に、本発明にかかる無菌米飯充

充填容器用蓋材を使用した無菌包装米飯を製造することができるものである。

また、本発明においては、図示しないが、上記のトレー状の包装用容器の形態としては、上記のように四角形の他、例えば、三角形、五角形、六角形、その他の多角形、円形、菱形、その他等の任意の形態を取り得ることは勿論である。

#### 【0010】

次に、本発明において、上記の本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成する材料、その製造法等について説明すると、まず、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成する基材フィルムとしては、化学的ないし物理的強度に優れ、無機酸化物の蒸着膜を形成する条件等に耐え、それら無機酸化物の蒸着膜等の特性を損なうことなく良好に保持し得ることができる樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

而して、本発明において、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、具体的には、例えば、ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル－アタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明においては、上記の樹脂のフィルムないしシートの中でも、特に、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、ポリアミド系樹脂のフィルムないしシートを使用することが好ましいものである。

#### 【0011】

本発明において、上記の各種の樹脂のフィルムないしシートとしては、例えば、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、押出法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他等の製膜法を用いて、上記の各種の樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、2種以上の各種の樹脂を使用して多層共押し出し製膜化する方法、更には、2種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各種の樹脂のフィルムないしシートを製造し、更に、要すれば、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなる各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明において、各種の樹脂のフィルムないしシートの膜厚としては、6～2000 $\mu\text{m}$ 位、より好ましくは、9～100 $\mu\text{m}$ 位が望ましい。

#### 【0012】

なお、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度、その他等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、極く微量から数十％まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。

上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料、その他等を使用することができ、更には、改質用樹脂等も使用することができる。

#### 【0013】

また、本発明において、各種の樹脂のフィルムないしシートの表面は、無機酸化物の蒸着膜との密着性等を向上させるために、必要に応じて、予め、所望の表面処理層を設けることができるものである。

本発明において、上記の表面処理層としては、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化处理、その他等の前処理を任意に施し、例えば、コロナ処理層、オゾン処理層、プラズマ処理層、酸化处理層、その他等を形成して設けることができる。

上記の表面前処理は、各種の樹脂のフィルムないしシートと無機酸化物の蒸着膜との密着性等を改善するための方法として実施するものであるが、上記の密着性を改善する方法として、その他、例えば、各種の樹脂のフィルムないしシートの表面に、予め、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、アンカーコート剤層、接着剤層、あるいは、蒸着アンカーコート剤層等を任意に形成して、表面処理層とすることもできる。

上記の前処理のコート剤層としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン或いはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他等をビニルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。

【0014】

次に、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成する無機酸化物の蒸着膜について説明すると、かかる無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、化学気相成長法等により形成することができ、具体的には、例えば、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition法、CVD法)等を用いて無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

本発明においては、具体的には、基材フィルム的一方の面に、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスを原料とし、キャリアーガスとして、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを使用し、更に、酸素供給ガスとして、酸素ガス等を使用し、低温プラズマ発生装置等を利用する低温プラズマ化学気相成長法を用いて酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0015】

具体的に、上記の低温プラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法についてその一例を例示して説明すると、図5は、上記のプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法についてその概要を示す低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である。

上記の図4に示すように、本発明においては、プラズマ化学気相成長装置21の真空チャンバー22内に配置された巻き出しロール23から基材フィルム1を繰り出し、更に、該基材フィルム1を、補助ロール24を介して所定の速度で冷却・電極ドラム25周面上に搬送する。

而して、本発明においては、ガス供給装置26、27および、原料揮発供給装置28等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガス、その他等を供給し、それらからなる蒸着用混合ガス組成物を調整しながら原料供給ノズル29を通して真空チャンバー22内に該蒸着用混合ガス組成物を導入し、そして、上記の冷却・電極ドラム25周面上に搬送された基材フィルム1の上に、グロー放電プラズマ30によってプラズマを発生させ、これを照射して、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を製膜化する。

本発明においては、その際に、冷却・電極ドラム25は、真空チャンバー22の外に配置されている電源31から所定の電力が印加されており、また、冷却・電極ドラム25の近傍には、マグネット32を配置してプラズマの発生が促進されている。

次いで、上記で酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム1は、補助ロール33を介して巻き取りロール34に巻き取って、本発明にかかるプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができるものである。

なお、図中、35は、真空ポンプを表す。

上記の例示は、その一例を例示するものであり、これによって本発明は限定されるものではないことは言うまでもないことである。



図示しないが、本発明においては、無機酸化物の蒸着膜としては、無機酸化物の蒸着膜の1層だけではなく、2層あるいはそれ以上を積層した多層膜の状態でもよく、また、使用する材料も1種または2種以上の混合物で使用し、また、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

#### 【0016】

上記において、真空チャンバー内を真空ポンプにより減圧し、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$  Torr位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7}$  Torr位に調整することが望ましいものである。

また、原料揮発供給装置においては、原料である有機珪素化合物を揮発させ、ガス供給装置から供給される酸素ガス、不活性ガス等と混合させ、この混合ガスを原料供給ノズルを介して真空チャンバー内に導入されるものである。

この場合、混合ガス中の有機珪素化合物の含有量は、1～40%位、酸素ガスの含有量は、10～70%位、不活性ガスの含有量は、10～60%位の範囲とすることができ、例えば、有機珪素化合物と酸素ガスと不活性ガスとの混合比を1:6:5～1:17:14程度とすることができる。

一方、冷却・電極ドラムには、電源から所定の電圧が印加されているため、真空チャンバー内の原料供給ノズルの開口部と冷却・電極ドラムとの近傍でグロー放電プラズマが生成され、このグロー放電プラズマは、混合ガスなかの1つ以上のガス成分から導出されるものであり、この状態において、基材フィルムを一定速度で搬送させ、グロー放電プラズマによって、冷却・電極ドラム周面上の基材フィルムの上に、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成することができるものである。

なお、このときの真空チャンバー内の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$  Torr位に調整することが望ましく、また、樹脂フィルムの搬送速度は、10～300 m/分位、好ましくは、50～150 m/分位に調整することが望ましいものである。

#### 【0017】

また、上記のプラズマ化学気相成長装置において、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜の形成は、基材フィルムの上に、プラズマ化した原料ガスを酸素ガスで酸化しながら $\text{SiO}_x$ の形で薄膜状に形成されるので、当該形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜は、緻密で、隙間の少ない、可視性に富む連続膜となるものであり、従って、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜のバリア性は、従来の真空蒸着法等によって形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と比較してはるかに高いものとなり、薄い膜厚で十分なバリア性を得ることができるものである。

また、本発明においては、 $\text{SiO}_x$  プラズマにより基材フィルムの表面が、清浄化され、基材フィルムの表面に、極性基やフリーラジカル等が発生するので、形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と基材フィルムとの密着性が高いものとなるという利点を有するものである。

更に、上記のように酸化珪素等の無機酸化物の連続膜の形成時の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr位、好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$  Torr位に調整することから、従来の真空蒸着法により酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する時の真空度、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$  Torr位に比較して低真空度であることから、基材フィルムを原反交換時の真空状態設定時間を短くことができ、真空度を安定しやすく、製膜プロセスが安定するものである。

#### 【0018】

本発明において、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスを使用して形成される酸化珪素の蒸着膜は、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスと酸素ガス等とが化学反応し、その反応生成物が、基材フィルム的一方の面に密着着し、緻密な、柔軟性等に富む薄膜を形成するものであり、通常、一般式 $\text{SiO}_x$ （ただし、Xは、0～2の数を表す）で表される酸化珪素を主体とする連続状の薄膜である。

而して、上記の酸化珪素の蒸着膜としては、透明性、バリア性等の点から、一般式 $\text{SiO}$

x (ただし、Xは、1、3～1.9の数を表す。)で表される酸化珪素の蒸着膜を主体とする薄膜であることが好ましいものである。

上記において、Xの値は、蒸着モノマーガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギー等により変化するが、一般的に、Xの値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。

【0019】

また、上記の酸化珪素の蒸着膜は、酸化珪素を主体とし、これに、更に、炭素、水素、珪素または酸素の1種類、または、その2種類以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類を化学結合等により含有する蒸着膜からなることを特徴とするものである。

例えば、C-H結合を有する化合物、Si-H結合を有する化合物、または、炭素単位がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラーレン状等になっている場合、更に、原料の有機珪素化合物やそれらの誘導体を化学結合等によって含有する場合があるものである。

具体例を挙げると、 $\text{CH}_3$  部位を持つハイドロカーボン、 $\text{SiH}_3$  シリル、 $\text{SiH}_2$  シリレン等のハイドロシリカ、 $\text{SiH}_2$  OHシランール等の水酸基誘導体等を挙げることができる。

上記以外でも、蒸着過程の条件等を変化させることにより、酸化珪素の蒸着膜中に含まれる化合物の種類、量等を変化させることができる。

而して、上記の化合物が、酸化珪素の蒸着膜中に含有する含有量としては、0.1～50%位、好ましくは、5～20%位が望ましいものである。

上記において、含有率が、0.1%未満であると、酸化珪素の蒸着膜の耐衝撃性、延展性、柔軟性等が不十分となり、曲げなどにより、擦り傷、クラック等が発生し易く、高いバリア性を安定して維持することが困難になり、また、50%を越えると、バリア性が低下して好ましくないものである。

更に、本発明においては、酸化珪素の蒸着膜において、上記の化合物の含有量が、酸化珪素の蒸着膜の表面から深さ方向に向かって減少させることが好ましく、これにより、酸化珪素の蒸着膜の表面においては、上記の化合物等により耐衝撃性等を高められ、他方、基材フィルムとの界面においては、上記の化合物の含有量が少ないために、基材フィルムと酸化珪素の蒸着膜との密着性が強固なものとなるという利点を有するものである。

【0020】

而して、本発明において、上記の酸化珪素の蒸着膜について、例えば、X線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析する方法を利用して、酸化珪素の蒸着膜の元素分析を行うことにより、上記のような物性を確認することができる。

また、本発明において、上記の酸化珪素の蒸着膜の膜厚としては、膜厚50Å～4000Å位であることが望ましく、具体的には、その膜厚としては、100～1000Å位が望ましく、而して、上記において、1000Å、更には、4000Åより厚くなる位、その膜にクラック等が発生し易くなるので好ましくなく、また、100Å、更には、50Å未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になることから好ましくないものである。

上記において、その膜厚は、例えば、株式会社理字製の蛍光X線分析装置(機種名、RIX2000型)を用いて、ファンダメンタルパラメーター法で測定することができる。

また、上記において、上記の酸化珪素の蒸着膜の膜厚を変更する手段としては、蒸着膜の体積速度を大きくすること、すなわち、モノマーガスと酸素ガス量を多くする方法や蒸着する速度を遅くする方法等によって行うことができる。

【0021】

次に、上記において、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスとしては、例えば、1. 1. 3. 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチ

ルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。

本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された連続膜の特性等から、特に、好ましい原料である。

また、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等を使用することができる。

#### 【0022】

次にまた、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成する無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンクラスタービーム法等の物理気相成長法(Physical Vapor Deposition法、PVD法)を用いて無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

本発明において、具体的には、金属の酸化物を原料とし、これを加熱して蒸気化し、これを基材フィルム的一方の上に蒸着する真空蒸着法、または、原料として金属または金属の酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させて基材フィルム的一方の上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。

上記において、蒸着材料の加熱方式としては、例えば、抵抗加熱方式、高周波誘導加熱方式、電子線加熱方式(EB)等に行うことができる。

#### 【0023】

本発明において、物理気相成長法による無機酸化物の薄膜を形成する方法について、その具体例を挙げると、図6は、巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

図6に示すように、巻き取り式真空蒸着装置41の真空チャンバー42の中で、巻き出しロール43から繰り出す基材フィルム1は、ガイドロール44、45を介して、冷却したコーティングドラム46に案内される。

而して、上記の冷却したコーティングドラム46上に案内された基材フィルム1の上に、るつば47で熱せられた蒸着源48、例えば、金属アルミニウム、あるいは、酸化アルミニウム等を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素ガス吹出口49より酸素ガスを噴出し、これを供給しながら、マスク50、50を介して、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を成膜化し、次いで、上記において、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム1を、ガイドロール51、52を介して送り出し、巻き取りロール53に巻き取ることに、本発明にかかる物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

なお、本発明においては、上記のような巻き取り式真空蒸着装置を用いて、まず、第1層の無機酸化物の蒸着膜を形成し、次いで、同様にして、該無機酸化物の蒸着膜の上に、更に、無機酸化物の蒸着膜を形成するか、あるいは、上記のような巻き取り式真空蒸着装置を用いて、これを2速に接続し、連続的に、無機酸化物の蒸着膜を形成することにより、2層以上の多層膜からなる無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

#### 【0024】

上記において、無機酸化物の蒸着膜としては、基本的に金属の酸化物を蒸着した薄膜であれば使用可能であり、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、スズ(Sn)、ナトリウム(Na)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)等の金属の酸化物の蒸着膜を使用することができる。

而して、好ましいものとしては、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)等の金属の酸化物

物の蒸着膜を挙げることができる。

而して、上記の金属の酸化物の蒸着膜は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等のように金属酸化物として呼ぶことができ、その表記は、例えば、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{MgO}_x$  等のように $\text{MO}_x$ （ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。）で表される。

また、上記のXの値の範囲としては、ケイ素（Si）は、0～2、アルミニウム（Al）は、0～1、5、マグネシウム（Mg）は、0～1、カルシウム（Ca）は、0～1、カリウム（K）は、0～0.5、スズ（Sn）は、0～2、ナトリウム（Na）は、0～0.5、ホウ素（B）は、0～1、5、チタン（Ti）は、0～2、鉛（Pb）は、0～1、ジルコニウム（Zr）は0～2、イットリウム（Y）は、0～1.5の範囲の値をとることができる。

上記において、 $X=0$ の場合、完全な金属であり、透明ではなく全く使用することができない、また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。

本発明において、一般的に、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）以外は、使用される例に乏しく、ケイ素（Si）は、1.0～2.0、アルミニウム（Al）は、0.5～1.5の範囲の値のものを使用することができる。

本発明において、上記のような無機酸化物の蒸着膜の膜厚としては、使用する金属、または金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50～2000Å位、好ましくは、100～1000Å位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。

また、本発明においては、無機酸化物の蒸着膜としては、使用する金属、または金属の酸化物としては、1種または2種以上の混合物で使い、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

#### 【0025】

ところで、本発明において、上記のような無機酸化物の蒸着膜として、例えば、物理気相成長法と化学気相成長法の両者を併用して異種の無機酸化物の蒸着膜の2層以上からなる複合膜を形成して使用することもできるものである。

而して、上記の異種の無機酸化物の蒸着膜の2層以上からなる複合膜としては、まず、基材フィルムの上に、化学気相成長法により、緻密で、柔軟性に富み、比較的にクラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着膜を設け、次いで、該無機酸化物の蒸着膜の上に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を設けて、2層以上からなる複合膜からなる無機酸化物の蒸着膜を構成することが望ましいものである。

勿論、本発明においては、上記とは逆に、基材フィルムの上に、先に、物理気相成長法により、無機酸化物の蒸着膜を設け、次に、化学気相成長法により、緻密で、柔軟性に富み、比較的にクラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着膜を設けて、2層以上からなる複合膜からなる無機酸化物の蒸着膜を構成することもできるものである。

#### 【0026】

次に、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成するガスバリア性塗布膜について説明すると、かかるガスバリア性塗布膜としては、少なくとも、ポリビニルアルコール系樹脂〔以下（A）成分という。〕と、一般式 $\text{R}^1_m \text{M}(\text{OR}^2)_n$ （式中、Mは、金属原子を表し、 $\text{R}^1$ は、同一または異なり、炭素数1～8の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基もしくはフェニル基を表し、mおよびnは、それぞれ0以上の整数を表し、 $m+n$ は、Mの原子価を表す。）で表される金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属アルコレートのキレート化合物、該キレート化合物の加水分解物および金属アシレートの群から選ばれた少なくとも1種〔以下（B）成分という。〕とを含有するガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を使用することができる。

上記において、ガスバリア性組成物中には、含窒素有機溶剤を含有することが好ましく、また、無機微粒子〔以下（C）成分という。〕を含有することも好ましいものである。

また、上記において、（B）成分としては、（B）成分を水または水と親水性有機溶媒を

含む混合溶媒中で加水分解した後、(A)成分と混合してガスバリア性組成物を調製することができるものである。

【0027】

上記のガスバリア性組成物において、(A)成分を構成するポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリビニルアルコールおよびエチレン・ビニルアルコール系共重合体の群から選ばれた少なくとも1種を使用することができる。

上記(A)成分のうち、ポリビニルアルコールは、一般に、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものである。

このポリビニルアルコールとしては、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコールでも、もしくは、酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールでも、あるいは、OH基が変性された変性ポリビニルアルコールでもよく、特に限定されるものではない。

上記ポリビニルアルコールの具体例としては、株式会社クラレ製のRSポリマーであるRS-110(ケン化度=99%、重合度=1,000)、同社製のクラレポパールM-20SO(ケン化度=40%、重合度=2,000)、日本合成化学工業株式会社製のゴーセノールNM-14(ケン化度=99%、重合度=1,400)等を使用することができる。

また、(A)成分のうち、エチレン・ビニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物、すなわち、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものであり、酢酸基が数十%残存している部分ケン化物から、酢酸基が数%しか残存していないかまたは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではないが、ガスバリア性の観点から好ましいケン化度は80モル%以上、より好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上である。

エチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンに由来する繰り返し単位の含量(以下「エチレン含量」ともいう)は、通常、0~50モル%、好ましくは20~45モル%である。

上記エチレン・ビニルアルコール共重合体の具体例としては、株式会社クラレ製、エパールEP-F101(エチレン含量:32モル%)、日本合成化学工業株式会社製、ソノールD2908(エチレン含量:29モル%)等を使用することができる。

【0028】

以上の(A)成分を構成するポリビニルアルコール系樹脂のメルトフローインデックスは、210℃、荷重21.168N条件下で、1~20g/10分、好ましくは1~18g/10分である。

これらの(A)を構成するポリビニルアルコール系樹脂は、1種単独で使用することも、あるいは、2種以上を混合して用いることもできる。

また、(A)成分を構成するポリビニルアルコール系樹脂は、それ自体、ガスバリア性、耐候性、耐有機溶剤性、透明性、熱処理後のガスバリア性などに優れる。

加えて、(A)成分を構成するポリビニルアルコール系樹脂は、本発明のガスバリア性組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、ポリビニルアルコールに由来する繰り返し単位中に存在する水酸基が、後記(B)成分および/または(C)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。

本発明のガスバリア性組成物における(A)成分の割合は、後記(B)成分100重量部に対し、10~10,000重量部、好ましくは、20~5,000重量部、さらに好ましくは、100~1,000重量部である。

10重量部未満では、得られる塗膜にクラックが入りやすく、ガスバリア性が低下し、一方、10,000重量部を超えると、得られる塗膜が高湿度下ではガスバリア性が低下して好ましくないものである。

【0029】

次に、本発明に用いられる(B)成分としては、上記の一般式(1)で表される、金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属ア

ルコレートのキレート化合物、該キレート化合物の加水分解物および金属アシレートの群から選ばれた少なくとも1種を使用することができ、而して、(B)成分としては、その1種だけでもよいし、任意の2種以上の混合物であってもよい。

なお、上記の金属アルコレートの加水分解物としては、金属アルコレートに含まれるOR<sup>1</sup>がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、その1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。

また、上記の金属アルコレートの縮合物は、金属アルコレートの加水分解物のM-OH基が縮合してM-O-M結合を形成したものであるが、本発明では、M-OH基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のM-OH基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

さらに、上記の金属アルコレートのキレート化合物は、金属アルコレートと、β-ジケトン類、β-ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸エステル、ケトアルコールおよびアミノアルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物との反応で得られる。

これらの化合物の中でも、β-ジケトン類またはβ-ケトエステル類を用いることが好ましく、これらの具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサンジオンなどを挙げることができる。

また、上記のキレート化合物の加水分解物は、上記の金属アルコレートの加水分解物と同様に、キレート化合物に含まれるOR<sup>2</sup>基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、その1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。

本発明において、(B)成分は、(A)成分との共縮合体を形成する作用をなすものと考えられる。

#### 【0030】

上記の一般式(1)における、Mで表される金属原子としては、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムを好ましいものとして挙げることができ、特に好ましくはチタンである。

R<sup>1</sup>の炭素数1~8の1価の有機基は、一般式(1)で表される化合物が金属アルコレートである場合と金属アシレートである場合とで異なる。

金属アルコレートである場合には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、グリシジル基、(メタ)アクリロキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げるすることができる。

R<sup>1</sup>の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリロキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げるができる。

ただし、これらの置換誘導体からなるR<sup>1</sup>の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。

また、金属アシレートである場合には、R<sup>1</sup>の炭素数1~8の1価の有機基としては、アセトキシル基、プロピオニロキシ基、ブチロキシ基、バレロキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリオイルオキシ基などのアルキルオキシ基を挙げるができる。一般式(1)中に、R<sup>1</sup>が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

## 【0031】

また、 $R^2$  の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基などを挙げることができ、炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げるができる。

一般式(1)中に複数個存在する $R^2$  は、相互に同一でも異なってもよい。

## 【0032】

これらの(B)成分のうち、金属アルコレートおよび金属アルコレートのキレート化合物の具体例としては、

(イ)、テトラ- $n$ -ブトキシジルコニウム、トリ- $n$ -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、 $n$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス( $n$ -ブトキシルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウム化合物；

## 【0033】

(ロ)、テトラ- $i$ -プロポキシチタニウム、テトラ- $n$ -ブトキシチタニウム、テトラ- $tert$ -ブトキシチタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクテートチタニウム、ジヒドロキシチタンラクテート、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタニウムなどのチタン化合物；

## 【0034】

(ハ)、トリ- $i$ -プロポキシアルミニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、 $i$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、 $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウム化合物；

などを挙げるができる。  
これらの金属アルコレートおよび金属アルコレートのキレート化合物のうち好ましいものとしては、トリ- $n$ -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクテートチタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウムおよびトリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムを挙げるができる、特に好ましい化合物はジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクテートチタニウムなどのチタン化合物である。

## 【0035】

また、金属アシレートの具体例としては、ジヒドロキシ・チタンジブチレート、ジ- $i$ -プロポキシ・チタンジアセテート、ジ- $i$ -プロポキシ・チタンジプロピオネート、ジ- $i$ -プロポキシ・チタンジマロニエート、ジ- $i$ -プロポキシ・チタンジベンゾイレート、ジ- $n$ -ブトキシ・ジルコニウムジアセテート、ジ- $i$ -プロピルアルミニウムモノマロニエートなどを挙げるができる、特に好ましい化合物はジヒドロキシ・チタンジブチレート、ジ- $i$ -プロポキシ・チタンジアセテートなどのチタン化合物である。

これらの(B)成分は、1種単独あるいは2種以上混合して用いられる。

## 【0036】

(B)成分としては、コーティング液の粘度経時変化がなく、扱いやすくなるため、後述の親水性溶媒中に記載されている水または水と親水性有機溶媒を含む混合溶媒中で加水分解したものをを用いることが好ましい。

この場合、水の使用量は、一般式  $R^{1-m} M(OR^2)_n$  (1) で表される化合物 1 モルに対し、0.1～1000 モル、好ましくは、0.5～500 モルである。

また、混合溶媒の場合、水と親水性有機溶媒の配合割合は、水/親水性有機溶媒＝10～90/90～10 (重量比)、好ましくは、30～70/70～30、更に、好ましくは、40～60/60～40 である。

#### 【0037】

次に、本発明のガスバリア組成物としては、(C)成分である無機微粒子を含有することが好ましい。

上記の無機微粒子は、平均粒子径が0.2 μm 以下の実質的に炭素原子を含まない粒子状無機物質であり、金属またはケイ素酸化物、金属またはケイ素窒化物、金属ホウ化物が挙げられる。

無機微粒子の製造方法は、例えば、酸化ケイ素を得るには四塩化ケイ素を酸素と水素の炎中での加水分解により得る気相法、ケイ酸ソーダのイオン交換により得る液相法、シリカゲルのミルなどによる粉砕より得る固相法などの製造方法が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

#### 【0038】

具体的な化合物例としては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $Fe$ 、 $ZnO$ 、 $NiO$ 、 $RuO_2$ 、 $CdO$ 、 $SnO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $3Al_2O_3 \cdot O_2$ 、 $Sn-In_2O_3$ 、 $Sb-In_2O_3$ 、 $CoFeOx$ などの酸化物、 $Si$ 、 $Fe_3N$ 、 $AlN$ 、 $TiN$ 、 $ZrN$ 、 $TaN$ などの窒化物、 $Ti_2B$ 、 $ZrB$ 、 $TaB_2$ 、 $W_2B$ などのホウ化物が挙げられる。

また、無機微粒子の形態は、粉体、水または有機溶剤に分散したコロイドもしくはゾルが挙げられるが、これらは限定されるものではない。

これらの中で、(A)成分および/または(B)成分と共縮合することで優れた塗膜性能を得るために、好ましくは、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、アルミナゾル、スズゾル、ジルコニウムゾル、五酸化アンチモンゾル、酸化セリウムゾル、酸化亜鉛ゾル、酸化チタンゾルなどの粒子表面に水酸基が存在するコロイド状酸化物が用いられる。

無機微粒子の平均粒子径は、0.2 μm 以下、好ましくは、0.1 μm 以下であり、平均粒子径が0.2 μm を超えると、膜の緻密性の観点からガスバリア性が劣る場合がある。

#### 【0039】

(C)成分の本発明の組成物中の割合は、(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは、10～900重量部、特に好ましくは、20～400重量部である。

上記において、900重量部を超えると、得られる塗膜のガスバリア性が低下する場合がある。

#### 【0040】

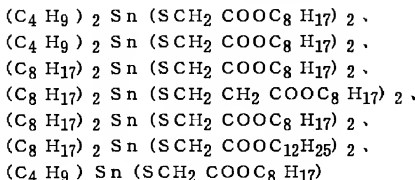
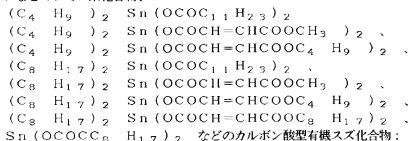
次に、本発明においては、本発明のガスバリア性組成物によるガスバリア性塗膜をより速く硬化させる目的と、(A)成分と(B)成分との共縮合体を形成させ易くする目的で(D)硬化促進剤を使用してもよく、比較的低い温度での硬化と、より緻密な塗膜を得るために、この(D)硬化促進剤を併用する方が効果的である。

#### 【0041】

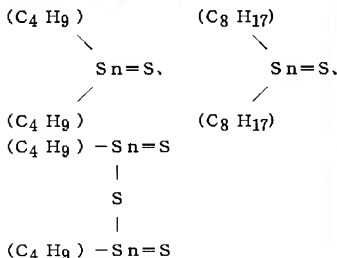
上記の(D)硬化促進剤としては、塩酸などの無機酸；ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エポキシ樹



脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン、 $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミン系化合物、



などのメルカプチド型有機スズ化合物;



などのスルフィド型有機スズ化合物;

[0042]

$(\text{C}_4 \text{ H}_9)_2 \text{ SnO}$ 、 $(\text{C}_8 \text{ H}_{17})_2 \text{ SnO}$ 、または  $(\text{C}_4 \text{ H}_9)_2 \text{ SnOH}_{17})_2 \text{ SnO}$  などの有機スズオキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物などの有機スズ化合物などが使用される。

性組成物の固形分100重量部に対して、通常、0.5～5.0重量部、好ましくは0.5～3.0重量部用いられる。

#### 【0043】

さらに、本発明のガスバリア性組成物には、安定性向上剤として、先に挙げたβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類を添加することができる。

すなわち、上記の(B)成分としてガスバリア性組成物中に存在する上記の金属アルコール中の金属原子に配位することにより、(A)成分と(B)成分との縮合反応をコントロールする作用をし、得られるガスバリア性組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。

β-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類の使用量は、上記(B)成分における金属原子1モルに対し、好ましくは2モル以上、さらに好ましくは、3～20モルである。

#### 【0044】

本発明のガスバリア性組成物は、通常、上記(A)～(D)成分および場合により上記任意成分を、水および/または親水性有機溶媒中で溶解、分散することによって得られる。

ここで、親水性有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコールまたは2価アルコール；エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどの炭素数1～8の飽和脂肪族のエーテル化合物；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの炭素数1～8の飽和脂肪族の2価アルコールのエステル化合物；N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ピリジンなどの含窒素化合物（含窒素有機溶媒）；ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸、サリチル酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸エステルなどを挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコール；N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ピリジンなどの含窒素化合物（含窒素有機溶媒）を挙げることができる。

#### 【0045】

これらの水および/または親水性有機溶媒は、水と親水性有機溶媒とを混合して用いられることがより好ましい。

好ましい溶媒の組成としては、水/炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコール、水/含窒素化合物（含窒素有機溶媒）である。

さらに好ましくは、水/炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコール/含窒素化合物（含窒素有機溶媒）である。

含窒素有機溶媒を混合することで、薄膜でのコーティングにおいて外観が透明で良好な塗膜が得られる。

#### 【0046】

水および/または親水性有機溶媒の使用量は、ガスバリア性組成物の全固形分濃度が好ましくは60重量%以下となるように用いられる。

例えば、薄膜形成を目的に用いられる場合には、通常、5～40重量%、好ましくは、10～30重量%であり、また厚膜形成を目的に使用する場合には、通常、20～50重量%、好ましくは、30～45重量%である。

ガスバリア性組成物の全固形分濃度が60重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向にある。

また、上記含窒素有機溶媒の割合は、溶媒全量中に、通常、1〜70重量%、好ましくは5〜50重量%である。

#### 【0047】

なお、有機溶媒としては、上記の水および/または親水性有機溶媒が好ましいが、親水性有機溶媒以外に、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジエキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチルアルコール、酢酸ブチルなどのエステル類なども使用できる。

#### 【0048】

このように、本発明のガスバリア性組成物は、上記(A)〜(B)成分および場合により上記任意成分を、水および/または親水性有機溶媒中で混合することによって得られ、好ましくは上記(A)成分と(B)成分、必要に応じて(C)成分を、水および/または親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合することによって得られる。

この際、反応条件は、温度は20〜100℃、好ましくは30〜80℃、時間は0.1〜20時間、好ましくは1〜10時間である。

得られるガスバリア性組成物の重量平均分子量は、一般的なGPC法によるポリメチルメタクリレート換算値で、通常、500〜100万、好ましくは1,000〜30万である。

#### 【0049】

なお、本発明のガスバリア性組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化、下地への紫外線透過防止、防蝕性の付与、耐熱性などの諸特性を発現させるために、別途、充填材を添加・分散させることも可能である。

ただし、充填材は、上記(C)成分を除く。

充填材としては、例えば、有機顔料、無機顔料などの非水溶性の顔料または顔料以外の、粒状、繊維状もしくは鱗片状の金属および合金ならびにこれらの酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などが挙げられる。

この充填材の具体例としては、粒状、繊維状もしくは鱗片状の、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレイ、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガングreen、ビグメントグリーン、群青、紺青、ビグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガングreen、ビグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ビグメントイエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムパーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコ、タングステン白、鉛亜鉛華、パンチオン白、フタル酸鉛、マンガングreen、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマチック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカ、二硫化モリブデンなどが挙げられる。

#### 【0050】

これらの充填材の平均粒径または平均長さは、通常、50〜50,000nm、好ましくは100〜5,000nmである。

充填材の組成物中の割合は、充填材以外の成分の全固形分100重量部に対し、好ましくは、0.1〜300重量部、さらに好ましくは、1〜200重量部である。

#### 【0051】

なお、本発明のガスバリア性組成物には、そのほか、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤、各種の界面活性剤、上記以外の、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料、分散剤、増粘剤、レベリング剤などの添

加剤を配合することもできる。

#### 【0052】

本発明のガスバリア性組成物を調製するに際しては、上記(A)～(B)成分、好ましくは(A)～(C)成分を含有する組成物を調製すればよいが、好ましくは、上記(B)成分を水または水と親水性有機溶媒を含む混合溶媒中で加水分解したのち、(A)成分を混合する。

このようにすると、ガスバリア性組成物の経時的な粘度変化がなく、取り扱い性に優れたガスバリア性組成物が得られる。

(C)成分を用いる場合の本発明のガスバリア性組成物の調製方法の具体例としては、例えば、下記の方法が挙げられる。

これらの調製方法において用いられる(B)成分は、水または水と親水性有機溶媒を含む混合溶媒中であらかじめ加水分解したものを用いてもよい。

水および/または親水性有機溶剤に溶解させた(A)成分に(C)成分を添加したのち、(B)成分を添加する方法。

水および/または親水性有機溶剤に溶解させた(A)成分に(C)成分を添加したのち、(B)成分を添加し、加水分解および/または縮合する方法。

水および/または親水性有機溶剤に溶解させた(B)成分に、(C)成分を添加し、加水分解および/または縮合を行ない、そののちに(A)成分を添加する方法。

水および/または親水性有機溶剤に(A)～(C)成分を一括添加し、溶解・分散する方法。または、そののちに加水分解および/または縮合を行う方法。

#### 【0053】

而して、本発明においては、上記で調製したガスバリア性組成物を使用し、これを、前述の無機酸化物の蒸着膜の上に塗布することにより、ガスバリア性塗布膜を形成することができる。

本発明においては、無機酸化物の蒸着膜とガスバリア性塗布膜とが、例えば、加水分解・共縮合反応による化学結合、水素結合、あるいは、配位結合などを形成し、無機酸化物の蒸着膜とガスバリア性塗布膜との密着性が向上し、その2層の相乗効果により、より良好なガスバリア性の効果を発揮し得るものである。

上記の本発明のガスバリア性組成物を塗布する方法としては、例えば、グラビアコーターなどのロールコート、スプレーコート、スピンコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アブリケートなどの塗装手段により、1回あるいは複数回の塗装で、乾燥膜厚が0.01～30μm、好ましくは、0.1～10μmの本発明のガスバリア性塗布膜を形成することができ、通常の環境下、50～300℃、好ましくは70～200℃の温度で、0.005～60分間、好ましくは、0.01～10分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、本発明のガスバリア性塗布膜を形成することができる。

また、必要ならば、本発明のガスバリア性組成物を塗布する際に、予め、無機酸化物の蒸着膜の上に、プライマー剤等を塗布することもできるものである。

#### 【0054】

次に、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成する印刷模様層について説明すると、かかる印刷模様層としては、通常のインキビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、必要ならば、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、帯電防止剤、充填剤、その他等の添加剤の1種ないし2種以上を任意に添加し、更に、染料・顔料等の着色剤を添加し、溶媒、布液剤等で充分に混練してインキ組成物を調整し、次いで、該インキ組成物を使用し、これを、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷、転写印刷、フレキシ印刷、その他等の印刷方式を使用し、前述のガスバリア性塗布膜を含む面の上に、文字、図形、記号、模様、その他等からなる所望の印刷模様を印刷して、本発明にかかる印刷模様層を形成することができるものである。

#### 【0055】

上記において、インキビヒクルとしては、企知のもの、例えば、あまに油、きり油、大豆

油、炭化水素油、ロジン、ロジンエステル、ロジン変性樹脂、シエラック、アルキッド樹脂、フェノール系樹脂、マレイン酸樹脂、天然樹脂、炭化水素樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、アクリルまたはメタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ゴム、環化ゴム、その他等の1種ないし2種以上を使用することができる。

#### 【0056】

次に、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成するラミネート用接着剤層について説明すると、かかるラミネート用接着剤層を構成する接着剤としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系接着剤、アクリル酸のエチル、ブチル、2-エチルヘキシルエステル等のホモポリマー、あるいは、これらとメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体等からなるポリアクリル酸エステル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸等のモノマーとの共重合体等からなるエチレン共重合体系接着剤、セルロース系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、尿素樹脂またはメラミン樹脂等からなるアミノ樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、反応型（メタ）アクリル系接着剤、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等からなるゴム系接着剤、シリコーン系接着剤、アルカリ金属シリケート、低融点ガラス等からなる無機系接着剤、その他等の接着剤を使用することができる。

上記の接着剤の組成系は、水性型、溶液型、エマルジョン型、分散型等のいずれの組成物形態でもよく、また、その性状は、フィルム・シート状、粉末状、固形状等のいずれの形態でもよく、更に、接着機構については、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等のいずれの形態でもよいものである。

而して、本発明においては、前述の印刷模様層を含む全面に、上記の接着剤を、例えば、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、その他等のコート法、あるいは、印刷法等によって施し、次いで、溶剤等を乾燥させてラミネート用接着剤層を形成することができる、そのコーティングないし印刷量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位が望ましい。

#### 【0057】

次に、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌包装米飯等を構成するヒートシール性樹脂層について説明すると、かかるヒートシール性樹脂層を構成するヒートシール性樹脂としては、熱によって溶融し相互に融着し得るものであればよく、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、その他等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、その他等の樹脂の一種ないしそれ以上からなる樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

而して、本発明においては、前述のラミネート用接着剤層の面に、上記の樹脂のフィルムないしシートをドライラミネートして、本発明にかかるヒートシール性樹脂層を形成することができるものである。

上記の樹脂のフィルムないしシートは、単層ないし多層で使用することができ、また、上記の樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、 $5 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$  位、好ましくは、 $10 \mu\text{m} \sim 110 \mu\text{m}$  位が望ましい。

更に、本発明において、上記の樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、無菌米飯充填包装容器用蓋材をトレー状の充填包装容器の開口部のフランジ部にヒートシールする

とき等において、無機酸化物の蒸着膜を有する基材フィルムを構成する無機酸化物の蒸着膜に、擦り傷、あるいは、クラック等を発生するすることを防止するために、その膜厚を厚くすることが好ましく、具体的には、 $70\mu\text{m}$  ～  $110\mu\text{m}$  位、望ましくは、 $80\mu\text{m}$  ～  $100\mu\text{m}$  位であることが好ましいものである。

【0058】

ところで、本発明においては、上記のような樹脂のフィルムないしシートの中でも、特に、線状低密度ポリエチレンを使用することが好ましいものである。

すなわち、上記の線状低密度ポリエチレンは、粘着性を有することから破断の伝搬が少なく耐衝撃性を向上させるという利点があるものであり、また、内層は常時内容物に接触していることから、耐環境ストレスクラッキング性の劣化を防止するためにも有効なものである。

また、本発明においては、線状低密度ポリエチレンに、他の樹脂をブレンドすることでも、例えば、エチレン-ブテン共重合体等をブレンドすることにより、若干、耐熱性に劣り高温環境下ではシール安定性が劣化する傾向があるものの、引き裂き性が向上し、易開封性に寄与するという利点がある。

【0059】

更に、本発明において、上記のようなヒートシール性を有する樹脂のフィルムないしシートとしての線状低密度ポリエチレンとしては、具体的には、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のフィルムないしシートを同様に使用することができる。

上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のフィルムないしシートとしては、例えば、二塩化ジルコニウムとメチルアルモキサンとの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキサンとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のフィルムないしシートを使用することができる。

メタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。具体的には、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュ」、米国、エクソン・ケミカル (EXXON CHEMICAL) 社製の商品名「エクザクト (EXACT)」、米国、ダウ・ケミカル (DOW CHEMICAL) 社製の商品名「アフィニティー (AFFINITY)」、商品名「エンゲージ (ENGAGE)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することができる。

そのフィルムないしシートとしては、単層ないし多層で使うことができ、その厚さとしては、 $5\mu\text{m}$  ないし  $300\mu\text{m}$  位、好ましくは、 $10\mu\text{m}$  ないし  $100\mu\text{m}$  位が望ましい。

本発明において、上記のようなヒートシール性を有する樹脂のフィルムとして、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のフィルムないしシートを使用する場合には、無菌米飯充填包装容器用蓋材をトレー状の包装容器の開口部のフランジ部にヒートシールするとき、低温ヒートシール性が可能であるという利点を有するものである。

【0060】

次にまた、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材、無菌米飯等を構成するラミネート用接着剤層とヒートシール性樹脂層との層間に積層する、強度を有し、耐突き刺し性等に優れた樹脂のフィルムとしては、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた強度を有し、耐突き刺し性等に優れ、その他、耐熱性、防湿性、耐ビンホール性、透明性、その他等に優れた樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

具体的には、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポ

リプロビレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂、その他等の強靱な樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

而して、本発明においては、上記の樹脂のフィルムないしシートを使用し、これを、例えば、前述のラミネート用接着剤等を使用してドライラミネート法等を用いて、ラミネート用接着剤層とヒートシール性樹脂層との層間に積層することができるものである。

上記において、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、未延伸フィルム、あるいは一軸方向または二軸方向に延伸した延伸フィルム等のいずれのものでも使用することができる。

また、本発明において、その樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、強度、耐突き刺し性、その他等について、必要最低限に保持され得る厚さであればよく、厚すぎると、コストを上昇するといふ欠点もあり、逆に、薄すぎると、強度、耐突き刺し性、その他等が低下して好ましくないものである。

本発明においては、上記のような理由から、約 $10\mu\text{m}$  ないし $100\mu\text{m}$  位、好ましくは、約 $12\mu\text{m}$  ないし $50\mu\text{m}$  位が最も望ましい。

【0061】

ところで、通常、内容物を充填包装した包装製品は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用容器、蓋材等を構成する積層材には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ビンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような材料の他に、上記のような諸条件を充足するその他の材料を任意に使用することができる、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(A S系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(A B S 系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の既知の樹脂のフィルムないしシートを任意に選択して使用することができる。その他、例えば、合成紙等も使用することができる。

本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。

また、その厚さは、任意であるが、数 $\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。

更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0062】

特に、本発明において、その他の基材としては、例えば、水蒸気、水等の透過を阻止するバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性を有するナイロンMXD6樹脂等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤を、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。

これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせ使用することができる。

また、上記のフィルムないしシートの厚さとしては、任意であるが、通常、 $5\mu\text{m}$ ないし

300 $\mu$ m位、更には、10 $\mu$ mないし100 $\mu$ m位が望ましい。

#### 【0063】

本発明は、以上において説明したように、基材フィルムの一の面に、無機酸化物の蒸着膜およびガスバリア塗布膜を設け、次いで、該ガスバリア性塗布膜の上に、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次に設け、更に、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設け、更には、上記のラミネート用接着剤層とヒートシール性樹脂層との間に、強度を有し、耐突き刺し性に優れた樹脂のフィルムを積層することにより、本発明にかかる 無菌米飯充填包装容器用蓋材を製造することができるものである。

#### 【0064】

次に、本発明において、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用して製造する無菌包装米飯を構成するトレー状の充填包装容器について説明すると、かかるトレー状の充填包装容器としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリル-アタジェンスチレン共重合体、ポリビニルアセタール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、その他等の成形用樹脂を使用し、これを、例えば、射出成形、押出成形、その他等の成形法を用いて成形して製造してなるトレー状の充填包装容器を使用することができる。あるいは、本発明においては、上記のトレー状の充填包装容器としては、例えば、上記に例示した樹脂の1種ないし2種以上を使用し、それらを、例えば、Tダイ押出法、あるいは、インフレーション押出法、その他等を用いて単独ないし共押出してそれらの樹脂の単独フィルムないし共押出フィルム等を製造し、次いで、その単独フィルムないし共押出フィルムを使用し、これを、真空・圧空成形等の熱成形法を用いて成形して製造してなるトレー状の充填包装容器等を使用することができる。

#### 【0065】

更に、本発明においては、上記のトレー状の充填包装容器としては、例えば、上記のような例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリル-アタジェンスチレン共重合体、ポリビニルアセタール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、その他等の成形用樹脂と、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル系樹脂、ナイロンMXD6樹脂、その他等の酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止する性質を有するバリア性樹脂等を使用し、これらを、Tダイ共押出法、あるいは、インフレーション共押出法、その他等を用いて共押出して、例えば、ポリプロピレン系樹脂層/エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル系樹脂、あるいは、ナイロンMXD6樹脂層/ポリプロピレン系樹脂層等の3〜5層からなる共押出フィルム等を製造し、該共押出フィルムを使用し、これを、真空・圧空成形等の熱成形法を用いて成形して製造してなるトレー状の充填包装容器等を使用することができる。

#### 【0066】

次に、本発明においては、上記で製造したトレー状の充填包装容器を使用し、そのトレー状の充填包装容器の中に、その開口部から、炊飯した御飯を計量して充填し、しかる後、上記で御飯を充填したトレー状の充填包装容器の開口部のフランジ部の面に、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材のヒートシール性樹脂層の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、そのフランジ部の面とヒートシール性樹脂層の面とをヒートシールしてシール部を形成して、本発明にかかる無菌包装米飯を製造することができる。

勿論、本発明において、上記のような製造プロセスは、前述のように、クリーンルームあるいはクリーンブース等において実施されるものである。

上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の企知の方法で行うことができる。

また、上記において、充填包装する御飯としては、通常の米飯、赤飯、玄米等を混入した



御飯、お粥、その他公知のものを充填包装することができるものである。

而して、上記の本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯は、強度等を有して耐久性に優れ、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ビニール性、耐突き刺し性、透水性等にも優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性に極めて優れているという利点を有するものである。

【0067】

【実施例】

上記の本発明について実施例を挙げて更に具体的に説明する。

実施例1

(1)、厚さ15 $\mu$ mの二軸延伸ナイロン6フィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記に示す条件で、上記の二軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面に、厚さ200Åの酸化珪素の蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着面：コロナ処理面

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム＝1：2：5：0：2：5(単位：slm)

到達圧力：5.0 $\times 10^{-5}$  mbar

製膜圧力：7.0 $\times 10^{-2}$  mbar

パワー：35kW

ライン速度：300m/min

次に、上記で膜厚200Åの酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、その酸化珪素の蒸着膜面に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、パワー9kW、酸素ガス(O<sub>2</sub>)：アルゴンガス(Ar)＝7：0：2：5(単位：slm)からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧6 $\times 10^{-2}$  mbarで酸素/アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を54dyne/cm以上向上させたプラズマ処理面を形成した。

(2)、他方、還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、テトラエープロポキシチタン100部、アセチルアセトン70部を加え、60℃で30分間攪拌し、チタンキレート化合物を得た。

この反応生成物の純度は75%であった。

次に、(A)成分として、エチレン・ビニルアルコール共重合体〔日本合成化学株式会社製、商品名、ソアノールD2935、ケン化度：98%以上、エチレン含量：29モル%、メルトフローインデックス：35g/10分〕、および、ポリビニルピロリドン〔和光純薬株式会社製、Mw＝25,000〕を、それぞれ、5%含む水/n-プロピルアルコール溶液(水/n-プロピルアルコール重量比＝40/60)100部と、ならびに、上記で調製したチタンキレート化合物2部とn-プロピルアルコール16.8部、および水11.2部を混合して、55℃で4時間加水分解した(B)成分と、更に、N,N-ジメチルホルムアミド12.1部とを、40℃で混合して2時間攪拌し、本発明のガスバリア性組成物を得た。

次に、上記の(1)で形成したプラズマ処理面に、上記で製造したガスバリア性組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、次いで、120℃で1分間、加熱処理して、厚さ1.0g/m<sup>2</sup>(乾燥状態)のガスバリア性塗布膜を形成して、バリア性基材を製造した。

(3)、次に、上記で製造したバリア性基材のガスバリア性塗布膜の面に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他等からなる所定の印刷模様を印刷して印刷模様層を形成した。

次に、上記で形成した印刷模様層を含む全面に、ウレタン系接着剤(武田薬品工業株式会社製、商品名、A616)を使用し、これをグラビアロールコート法でコーティングし、乾燥被膜が4g/m<sup>2</sup>であるラミネート用接着剤層を形成し、次いで、そのラミネート

用接着剤層の面に、厚さ $50\mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をドライラミネート積層して、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を製造した。

(4)、他方、厚さ $150\mu\text{m}$ のポリプロピレン樹脂フィルムを使用し、これを真空・圧空成形方式を用いて熱成形して、ポリプロピレン製のトレー状の成形容器を製造した。

次に、上記で製造したポリプロピレン製のトレー状の成形容器を十分に洗浄し、更に、過酸化水素液等で殺菌処理した後、クラス10、000程度のクリーンルームに搬入し、次いで、クリーンルームにおいて、上記で殺菌処理したポリプロピレン製のトレー状の成形容器の中に、同じくクリーンルームにおいて炊飯した御飯を定量して充填し、しかる後、そのトレー状の成形容器の開口部のフランジ部に、上記の(3)で製造し、上記と同様に洗浄し、過酸化水素液等で殺菌処理した無菌米飯充填包装容器用蓋材の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、次いで、その両者をヒートシールして密閉包装し、そのまま放冷して、無菌包装米飯を製造した。

上記で製造した無菌包装米飯からなる包装製品は、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

【0068】

実施例2

(1)、上記の実施例2と同様にして、厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面に、厚さ $200\text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着膜を形成し、更に、その酸化珪素の蒸着膜のプラズマ処理面の面に、ガスバリア性塗布膜を形成して、本発明にかかるバリア性基材を製造した。

(2)、次に、上記の(1)で形成した酸化珪素の蒸着膜のガスバリア性塗布膜の面に、更に、上記の実施例1と同様にして、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層の面に、厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、ドライラミネート積層した。

更に、上記で積層した厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムの他方の面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、上記の実施例1と同様に、グラビアロールコート法により、膜厚 $4\text{g}/\text{m}^2$ （乾燥状態）になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層の面に、厚さ $50\mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をドライラミネート積層して、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を製造した。

(3)、以下、上記で製造した無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用し、上記の実施例1と全く同様にして、上記の実施例1と同様に、本発明にかかる無菌包装米飯を製造した。

上記で製造した無菌包装米飯からなる包装製品は、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

【0069】

実施例3

(1)、基材フィルムとして、厚さ $12\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、次いで、これを繰り出して、下記に示す条件で、上記の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に、厚さ $200\text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着面；コロナ処理面

反応ガス混合比；ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム＝1：11：10（単位：s l m）

真空チャンバー内の真空度： $5.2 \times 10^{-6}$  mbar

蒸着チャンバー内の真空度： $5.1 \times 10^{-2}$  mbar

冷却・電極ドラム供給電力：60w/分/m<sup>2</sup>

フィルムの搬送速度：90m/min

次に、上記で膜厚200Åの酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、その酸化珪素の蒸着膜面に、上記の実施例1と同様にしてプラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を54dyne/cm以上向上させたプラズマ処理面を形成した。

(2)．次に、上記の(1)で形成した酸化珪素のプラズマ処理面の面に、更に、上記の実施例1と同様にして、ガスバリア性塗布膜、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層の面に、厚さ15μmの2軸延伸ナイロン6フィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、ドライラミネート積層した。

更に、上記で積層した厚さ15μmの2軸延伸ナイロン6フィルムの方の面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、上記の実施例1と同様に、グラビアロールコート法により、膜厚4.0g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ50μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をドライラミネート積層して、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を製造した。

(3)．他方、ポリプロピレン樹脂を使用し、これを射出成形方式を用いて熱成形して、ポリプロピレン製のトレー状の成形容器を製造した。

次に、上記で製造したポリプロピレン製のトレー状の成形容器を十分に洗浄し、更に、過酸化水素液等で殺菌処理した後、クラス10,000程度のクリーンルームに搬入し、次いで、クリーンルームにおいて、上記で殺菌処理したポリプロピレン製のトレー状の成形容器の中に、同じくクリーンルームにおいて炊飯した御飯を定量して充填し、しかる後、そのトレー状の成形容器の開口部のフランジ部に、上記の(2)で製造し、上記と同様に洗浄し、過酸化水素液等で殺菌処理した無菌米飯充填包装容器用蓋材の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、次いで、その両者をヒートシールして密閉包装し、そのまま放冷して、無菌包装米飯を製造した。

上記で製造した無菌包装米飯からなる包装製品は、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

【0070】

実施例4

(1)．基材フィルムとして、厚さ15μmの2軸延伸ナイロン6フィルムを使用し、まず、上記の2軸延伸ナイロン6フィルムを巻き取り式の真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、これを繰り出し、その2軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面に、アルミニウムを蒸着源に用いて、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム(EB)加熱方式による真空蒸着法により、下記の蒸着条件により、膜厚200Åの酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着チャンバー内の真空度： $2 \times 10^{-4}$  mbar

巻き取りチャンバー内の真空度： $2 \times 10^{-2}$  mbar

電子ビーム電力：25kW

フィルムの搬送速度：240m/分

蒸着面：コロナ処理面

次に、上記で膜厚200Åの酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した直後に、その酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例1と同様にして、プラズマ処理面を形成した。

(2)．他方、還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、テトラ-*i*-アロポキシシタン1

00部、アセチルアセトン70部を加え、60℃で30分間攪拌し、チタンキレート化合物を得た。

この反応生成物の純度は75%であった。

次に、(A)成分として、エチレン・ビニルアルコール共重合体〔日本合成化学株式会社製、商品名、ソアノールD2935、ケン化度：98%以上、エチレン含量：29モル%、メルトフローインデックス：35g/10分〕、および、ポリビニルピロリドン（和光純薬株式会社製、Mw=25,000）を、それぞれ、5%含む水／n-プロピルアルコール溶液（水／n-プロピルアルコール重量比=40/60）100部と、ならびに、上記で調製したチタンキレート化合物2部とn-プロピルアルコール16、8部、および水11、2部を混合して、55℃で4時間加水分解した(B)成分と、更に、N、N-ジメチルホルムアミド12、1部とを、40℃で混合して2時間攪拌し、本発明のガスバリア性組成物を得た。

次に、上記の(1)で形成したプラズマ処理面に、上記で製造したガスバリア性組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、次いで、120℃で1分間、加熱処理して、厚さ1.0g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）のガスバリア性塗布膜を形成して、バリア性基材を製造した。

(3)、更に、上記で形成したバリア性基材を構成するガスバリア性塗布膜の面に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他等からなる所定の印刷模様を印刷して印刷模様層を形成した。

次に、上記で形成した印刷模様層を含む全面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、上記と同様に、グラビアロールコート法により、膜厚4.0g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ50μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をドライラミネート積層して、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を製造した。

(4)、他方、ポリプロピレン樹脂とナイロンMXD6樹脂とを使用し、これらをインフレーション共押出成形方式を使用して共押出して、厚さ150μmのポリプロピレン樹脂層/厚さ100μmのナイロンMXD6樹脂層/厚さ50μmのポリプロピレン樹脂層からなる3層共押出フィルムを製造した。

次いで、上記で製造した3層共押出フィルムを使用し、これを真空・圧空成形方式を用いて熱成形して、トレー状の成形容器を製造した。

次に、上記で製造したトレー状の成形容器を十分に洗浄し、更に、過酸化水素液等で殺菌処理した後、クラス10,000程度のクリーンルームに搬入し、次いで、クリーンルームにおいて、上記で殺菌処理したトレー状の成形容器の中に、同じくクリーンルームにおいて炊飯した御飯を定量して充填し、しかる後、そのトレー状の成形容器の開口部のフランジ部に、上記の(3)で製造し、上記と同様に洗浄し、過酸化水素液等で殺菌処理した無菌米飯充填包装容器用蓋材の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、次いで、その両者をヒートシールして密閉包装し、そのまま放冷して、無菌包装米飯を製造した。

上記で製造した無菌包装米飯からなる包装製品は、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

【0071】

実施例5

(1)、基材フィルムとして、厚さ12μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、まず、上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き取り式の真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、これを繰り出し、その2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に、アルミニウムを蒸着源に用いて、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム(EB)加熱方式による真空蒸着法により

、下記の蒸着条件により、膜厚 $200\text{Å}$ の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着チャンパー内の真空度： $2 \times 10^{-4}\text{ mbar}$

巻き取りチャンパー内の真空度： $2 \times 10^{-2}\text{ mbar}$

電子ビーム電力： $25\text{ kW}$

フィルムの搬送速度： $240\text{ m/分}$

蒸着面：コロナ処理面

次に、上記で厚さ $200\text{Å}$ の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した直後に、その酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例1と同様にして、プラズマ処理面を形成した。

(2)、次に、上記の(1)で形成した酸化アルミニウムの蒸着膜のプラズマ処理面に、更に、上記の実施例4と同様にして、ガスバリア性塗布膜、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、ドライラミネート積層した。

更に、上記で積層した厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムの他方の面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、上記の実施例2と同様に、グラビアロールコート法により、膜厚 $4.0\text{ g/m}^2$  (乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層の面に、厚さ $50\mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をドライラミネート積層して、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を製造した。

(3)、以下、上記で製造した無菌米飯充填容器用蓋材を使用し、上記の実施例1と全く同様にして、上記の実施例1と同様に、本発明にかかる無菌包装米飯を製造した。

上記で製造した無菌包装米飯からなる包装製品は、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

【0072】

実施例

上記の実施例1〜5で製造した無菌米飯充填包装容器用蓋材について、酸素透過度、水蒸気透過度、および、耐突き刺し強度を測定した。

(1)、酸素透過度の測定

これは、温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度 $90\%\text{RH}$ の条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機(機種名、オクストラン(OXTRAN))にて測定した。

(2)、水蒸気透過度の測定

これは、温度 $40^\circ\text{C}$ 、湿度 $90\%\text{RH}$ の条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機(機種名、パーマトラン(PERMATRAN))にて測定した。

(3)、耐突き刺し強度の測定

これは、半径 $0.5\text{ mm}$ の針先端により $50\text{ mm/分}$ の圧縮速度での蓋材の突き刺し強度を引っ張り試験機により測定した。

上記の測定結果について、下記の表1に示す。

【0073】

(表1)

	無菌米飯充填包装容器用蓋材		
	酸素透過度	水蒸気透過	耐突き刺し強度
実施例 1	0. 8	1. 2	1 2 1 0
実施例 2	0. 9	1. 1	2 4 5 0
実施例 3	0. 5	0. 6	1 4 0 0
実施例 4	0. 6	1. 0	1 2 3 0
実施例 5	0. 4	0. 5	1 3 0 0

上記の表 1 において、酸素透過度の単位は、 $[\text{cc}/\text{m}^2 / \text{day} \cdot 23^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}]$  であり、水蒸気透過度の単位は、 $[\text{g}/\text{m}^2 / \text{day} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 100\% \text{RH}]$  であり、耐突き刺し強度の単位は、 $[\text{gf}]$  である。

【0074】

上記の表 1 に示す測定結果より明らかなように、本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材は、酸素バリア性、および、水蒸気バリア性等に優れ、また、耐突き刺し強度においても優れているものであった。

【0075】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明は、基材フィルム的一方の面に、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなるバリア性フィルムに着目し、まず、該バリア性フィルムを構成する酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜の上に、更に、ガスバリア性塗布膜、印刷模様層、および、ラミネート用接着剤層を順次設け、更にまた、該ラミネート用接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けて蓋材を製造し、而して、該蓋材を使用し、これを、例えば、ポリプロピレン系樹脂を使用し、これを成形してなるポリプロピレン系樹脂製のトレー状の充填包装容器に炊飯した御飯を充填した後、その包装容器の開口部のフランジ部に、その蓋材を構成するヒートシール性樹脂層の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者をヒートシール等により密着させて密閉包装して無菌包装米飯を製造して、強度等を有し、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ビンホール性、耐突き刺し性、透明性等に優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後に焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れた蓋材およびそれを使用した無菌包装米飯を製造し得ることができるといものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材についてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図 2】本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材についてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図3】本発明にかかる無菌包装米飯に使用する充填包装容器についてその構成の一例を示す概略的斜視図である。

【図4】図3に示す本発明にかかる無菌包装米飯に使用する充填包装容器に炊飯した御飯を充填し、その充填包装容器の開口部のフランジ部に図1に示す本発明にかかる無菌米飯充填包装容器用蓋材を使用し、これをヒートシールして密閉包装して製造した無菌包装米飯についてその構成の一例を示す概略的断面図である。

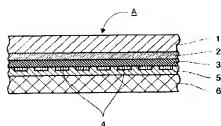
【図5】低温プラズマ化学蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

【図6】巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

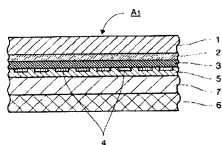
【符号の説明】

- A 無菌米飯充填包装容器用蓋材
- A<sub>1</sub> 無菌米飯充填包装容器用蓋材
- B トレー状の充填包装容器
- C 無菌包装米飯
- 1 基材フィルム
- 2 無機酸化物の蒸着膜
- 3 ガスバリア性塗布膜
- 4 印刷模様層
- 5 ラミネート用接着剤層
- 6 ヒートシール性樹脂層
- 7 強度を有し、耐突き刺し性に優れた樹脂のフィルム
- 11 開口部
- 12 フランジ部
- 13 側壁
- 14 底壁
- 15 御飯
- 16 シール部

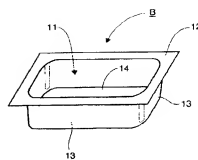
【図1】



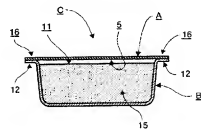
【図2】



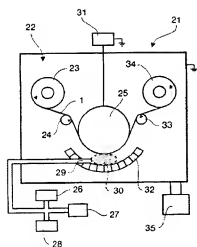
【図3】



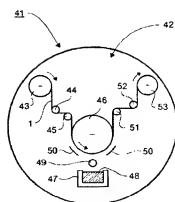
【図4】



【図5】



【図6】





(51)Int. Cl. 7

F 1

テーマコード (参考)

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

B 6 5 D 65/40

B 6 5 D 65/40

B R R D

B 6 5 D 81/20

B 6 5 D 81/20

K

F ターム (参考) 4F100 AA17B AA19B AA20B AK01A AK01C AK01E AK03A AK03E AK04 AK04J  
 AK07 AK21 AK21C AK21J AK41A AK46A AK51 AL01 AR00D BA05  
 BA10A BA10E CB00E EH66B EJ38A EJ55 EJ61 GE23 HB31D JC00  
 JD02C JD03 JD04 JJ03 JK00E JK01 JK01E JK14 JL12 JL12E  
 JN01